

BEST AVAILABLE COPY

DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat
(c) 2004 EPO. All rts. reserv.

18183001

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 2002237463 A2 20020823 <No. of Patents: 002>

**MANUFACTURING METHOD AND DEVICE OF SEMICONDUCTOR ELEMENT
(English)**

Patent Assignee: SEKISUI CHEMICAL CO LTD

Author (Inventor): SHIMONISHI KOJI; EGUCHI YUJI

IPC: *H01L-021/205; B01J-019/08; C23C-016/503; C23C-016/509; C23C-016/515;
C23C-016/517; H01L-031/04; H05H-001/46

CA Abstract No: 137(12)178208J

Derwent WPI Acc No: G 02-736516

Language of Document: Japanese

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date	
JP 2002237463	A2	20020823	JP 2001226885	A	20010727	(BASIC)
JP 2002237480	A2	20020823	JP 2001200835	A	20010702	

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 2001226885	A	20010727
JP 2000229322	A	20000728
JP 2000369491	A	20001205
JP 2001200835	A	20010702
JP 2000369489	A	20001205

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2004 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

07368983 **Image available**

METHOD OF TREATING BASE MATERIAL WITH DISCHARGE PLASMA

PUB. NO.: 2002-237480 [JP 2002237480 A]

PUBLISHED: August 23, 2002 (20020823)

INVENTOR(s): SHIMONISHI KOJI

YARA TAKUYA

YUASA MOTOKAZU

APPLICANT(s): SEKISUI CHEM CO LTD

APPL. NO.: 2001-200835 [JP 2001200835]

FILED: July 02, 2001 (20010702)

PRIORITY: 2000-229322 [JP 2000229322], JP (Japan), July 28, 2000
(20000728)

2000-369489 [JP 2000369489], JP (Japan), December 05, 2000
(20001205)

INTL CLASS: H01L-021/304; B01J-019/08; H01L-021/205; H01L-021/3065;
H05H-001/26; H05H-001/46

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of treating a base material with a normal pressure plasma which can treat the large-area base material, can treat the base material uniformly and at high speed, and, moreover, does not exert damage on the base material.

SOLUTION: In a method of treating a base material to be treated with a discharge plasma, a solid dielectric is installed on the opposing surface of an electrode on at least one side of electrodes opposing to each other under a pressure in the vicinity of atmospheric pressure, process gas is introduced between the electrodes, and the discharge plasma obtainable by applying a pulse-shaped electric field to the process gas is induced to the base material to be treated arranged outside a discharge space to bring the discharge plasma into contact with the base material to be treated. By adopting this method, the large-area base material can be easily treated, and, moreover, it becomes possible to lighten an electrical and thermal burden to the base material to be treated during the treatment.

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (JP)

(2)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-237480

(P2002-237480A)

(43)公開日 平成14年8月23日(2002.8.23)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	マークド (参考)
H01L 21/304	645	H01L 21/304	C 4G075
B01J 19/08		B01J 19/08	H 5F004
H01L 21/205		H01L 21/205	5F045
21/3065		H05H 1/26	
H05H 1/26		1/46	M

審査請求 未請求 請求項の数14 O.L (全12頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2001-200835(P2001-200835)	(71)出願人	000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(22)出願日	平成13年7月2日(2001.7.2)	(72)発明者	下西 弘二 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学 工業株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2000-229322(P2000-229322)	(72)発明者	屋良 卓也 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学 工業株式会社内
(32)優先日	平成12年7月28日(2000.7.28)	(74)代理人	100106596 弁理士 河備 健二
(33)優先権主張国	日本 (JP)		
(31)優先権主張番号	特願2000-369489(P2000-369489)		
(32)優先日	平成12年12月5日(2000.12.5)		
(33)優先権主張国	日本 (JP)		

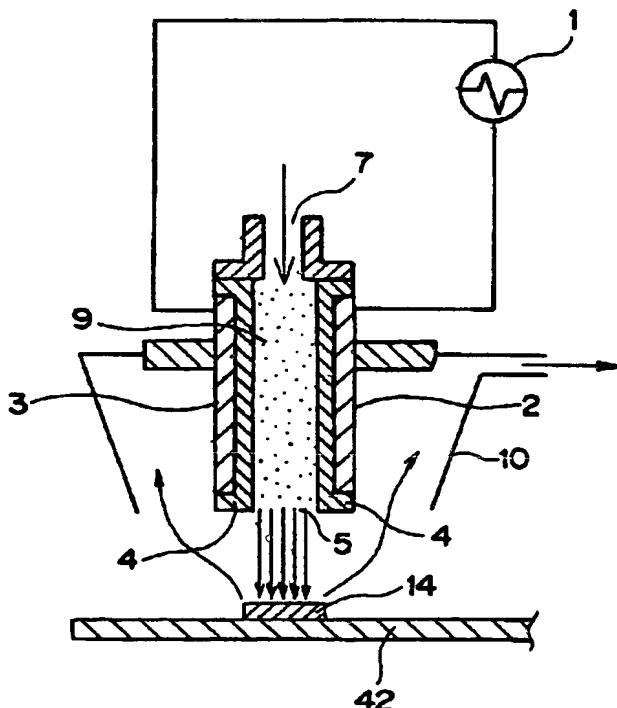
最終頁に続く

(54)【発明の名称】放電プラズマ処理方法

(57)【要約】

【課題】 大面積基材の処理が可能で、均一で高速処理及び可能で、さらに、基材にダメージを与えない常圧プラズマ処理方法の提供。

【解決手段】 大気圧近傍の圧力下、対向する電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該電極間に処理ガスを導入しパルス状の電界を印加することにより得られる放電プラズマを、放電空間外に配置された被処理基材に誘導して接触させることを特徴とする放電プラズマ処理方法。この方法を採用することにより、大面積基材を容易に処理することができ、さらに、処理中の処理基材への電気的、熱的負担を軽減することができるようになった。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 大気圧近傍の圧力下、対向する電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該電極間に処理ガスを導入しパルス状の電界を印加することにより得られる放電プラズマを、放電空間外に配置された被処理基材に誘導して接触させることを特徴とする放電プラズマ処理方法。

【請求項2】 対向する電極が、平行平板型電極であることを特徴とする請求項1に記載の放電プラズマ処理方法。

【請求項3】 対向する電極が、複数組の平行平板電極の組み合わせであることを特徴とする請求項1又は2に記載の放電プラズマ処理方法。

【請求項4】 対向する電極が、ロール型電極であることを特徴とする請求項1に記載の放電プラズマ処理方法。

【請求項5】 対向する電極が、対向平行平板型電極と対向ロール型電極の組み合わせであることを特徴とする請求項1に記載の放電プラズマ処理方法。

【請求項6】 対向する電極で発生させたプラズマのプラズマ吹き出し口から被処理基材に向けて略垂直にガイドを設けてなることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の放電プラズマ処理方法。

【請求項7】 対向電極で発生させたプラズマのプラズマ吹き出し口が、一辺50mm以上であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の放電プラズマ処理方法。

【請求項8】 電極及び／又は固体誘電体の表面粗度が、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の放電プラズマ処理方法。

【請求項9】 被処理基材温度が、 120°C 以下であることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の放電プラズマ処理方法。

【請求項10】 パルス状の電界が、パルス立ち上がり及び／又は立ち下がり時間が $10\text{ }\mu\text{s}$ 以下であることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載の放電プラズマ処理方法。

【請求項11】 パルス状の電界が、電界強度が $10\sim1000\text{ kV/cm}$ であることを特徴とする請求項1～10のいずれか1項に記載の放電プラズマ処理方法。

【請求項12】 プラズマを被処理基材に接触させる際、放電状態が安定するまで予備放電を行い、その後にプラズマを被処理基材に接触させることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載の放電プラズマ処理方法。

【請求項13】 予備放電後にガス吹き出し口ノズルを基材表面上に移動させるノズル体待機機構を有することを特徴とする請求項12に記載の放電プラズマ処理方法。

【請求項14】 被処理基材への処理が、複数の対向す

る電極からのプラズマで被処理基材の表裏両面を同時処理することを特徴とする請求項1～13のいずれか1項に記載の放電プラズマ処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、大気圧近傍の圧力下における常圧プラズマ処理方法に関し、特に、放電空間から離れた位置にある被処理体を常圧プラズマ処理する方法に関する。

10 【0002】

【従来の技術】従来から、低圧条件下でグロー放電プラズマを発生させて被処理体の表面改質、又は被処理体上に薄膜形成を行う方法が実用化されている。しかし、これらの低圧条件下における処理は、真空チャンバー、真空排気装置等が必要であり、表面処理装置は高価なものとなり、大面積基板等を処理する際にはほとんど用いられないなかった。このため、大気圧近傍の圧力下で放電プラズマを発生させる方法が提案されてきている。

【0003】これまでの常圧プラズマ処理法としては、ヘリウム雰囲気下で処理を行う方法が特開平2-48626号公報に、アルゴンとアセトン及び／又はヘリウムからなる雰囲気下で処理を行う方法が特開平4-74525号公報に開示されている。しかし、上記方法はいずれも、ヘリウム又はアセトン等の有機化合物を含有するガス雰囲気中でプラズマを発生させるものであり、ガス雰囲気が限定される。さらに、ヘリウムは高価であるため工業的には不利であり、有機化合物を含有させた場合には、有機化合物自身が被処理体と反応する場合が多く、所望する表面改質処理が出来ないことがある。

20 【0004】また、一般的な常圧プラズマ処理方法では、特開平6-2149号公報、特開平7-85997号公報等に記載されているように、主に処理槽内部において、固体誘電体等で被覆した平行平板型電極間に被処理体を設置し、処理槽に処理ガスを導入し、電極間に電圧を印加し、発生したプラズマで被処理体を処理する方法が採られている。このような方法によると、被処理体全体を放電空間に置くこととなり、被処理体にダメージを与えることになりやすいという問題があった。

【0005】この問題を解決するものとして、被処理体の特定部分のみにプラズマ処理を行いやすく、しかも被処理物を連続的に処理することができる装置として、先端にプラズマガス吹き出し口を有するガン型プラズマ処理装置が開発されてきている。例えば、特開平11-251304号公報及び特開平11-260597号公報には、外側電極を備えた筒状の反応管及び反応管の内部に内側電極を具備し、両電極に冷却手段を設け、反応管内部でグロー放電を発生させ、反応管からプラズマジェットを吹き出して被処理体に吹きつけるプラズマ処理装置が開示されている。しかしながら、上記装置においては、交流によって発生したプラズマを利用しているた

め、高温化するものを冷却するというプロセスを含まざるを得ず、効率を悪くし、未だストリーマ放電が起こりやすいという問題を有している。また、吹き出し口が小さいので、大面積の処理を行うためには長時間を要し、さらに、均一な処理を行い難いという問題もあった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題に鑑み、高速処理及び大面積処理に対応可能でかつ、基材にダメージを与えない常圧プラズマ処理方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、パルス状の電界を用い、大気圧条件下で発生させたプラズマを放電空間外に配置した被処理基材に接触させることにより、均一で、高速処理が可能で、かつ基材にダメージを与えない処理を行うことを見出しうることを見出し、本発明を完成させた。

【0008】すなわち、本発明の第1の発明は、大気圧近傍の圧力下、対向する電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該電極間に処理ガスを導入しパルス状の電界を印加することにより得られる放電プラズマを、放電空間外に配置された被処理基材に誘導して接触させることを特徴とする放電プラズマ処理方法である。

【0009】また、本発明の第2の発明は、対向する電極が、平行平板型電極であることを特徴とする第1の発明に記載の放電プラズマ処理方法である。

【0010】また、本発明の第3の発明は、対向する電極が、複数組の平行平板電極の組み合わせであることを特徴とする第1又は2の発明に記載の放電プラズマ処理方法である。

【0011】また、本発明の第4の発明は、対向する電極が、ロール型電極であることを特徴とする第1の発明に記載の放電プラズマ処理方法である。

【0012】また、本発明の第5の発明は、対向する電極が、対向平行平板型電極と対向ロール型電極の組み合せであることを特徴とする第1の発明に記載の放電プラズマ処理方法である。

【0013】また、本発明の第6の発明は、対向する電極で発生させたプラズマのプラズマ吹き出し口から被処理基材に向けて略垂直にガイドを設けてなることを特徴とする第1～5のいずれかの発明に記載の放電プラズマ処理方法である。

【0014】また、本発明の第7の発明は、対向電極で発生させたプラズマのプラズマ吹き出し口が、一辺50mm以上であることを特徴とする第1～6のいずれかの発明に記載の放電プラズマ処理方法である。

【0015】また、本発明の第8の発明は、電極及び／又は固体誘電体の表面粗度が、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であること

を特徴とする第1～7のいずれかの発明に記載の放電プラズマ処理方法である。

【0016】また、本発明の第9の発明は、被処理基材温度が、 120°C 以下であることを特徴とする第1～8のいずれかの発明に記載の放電プラズマ処理方法である。

【0017】また、本発明の第10の発明は、パルス状の電界が、パルス立ち上がり及び／又は立ち下がり時間が $10\text{ }\mu\text{s}$ 以下であることを特徴とする第1～9のいずれかの発明に記載の放電プラズマ処理方法である。

【0018】また、本発明の第11の発明は、パルス状の電界が、電界強度が $10\sim1000\text{ kV/cm}$ であることを特徴とする第1～10のいずれかの発明に記載の放電プラズマ処理方法である。

【0019】また、本発明の第12の発明は、プラズマを被処理基材に接触させる際、放電状態が安定するまで予備放電を行い、その後にプラズマを被処理基材に接触させることを特徴とする第1～11のいずれかの発明に記載の放電プラズマ処理方法である。

【0020】また、本発明の第13の発明は、予備放電後にガス吹き出しノズルを基材表面上に移動させるノズル体待機機構を有することを特徴とする第12の発明に記載の放電プラズマ処理方法である。

【0021】また、本発明の第14の発明は、被処理基材への処理が、複数の対向する電極からのプラズマで被処理基材の表裏両面を同時処理することを特徴とする第1～13のいずれかの発明に記載の放電プラズマ処理方法である。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明は、大気圧近傍の圧力下、対向する電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該電極間に、処理ガスを導入し、該電極間にパルス状の電界を印加することにより得られる放電プラズマを、放電空間から離れた位置に配置された被処理基材に誘導して接触させて処理する放電プラズマ方法である。以下に詳細に本発明を説明する。

【0023】上記大気圧近傍の圧力下とは、 $1.333\times10^4\sim10.664\times10^4\text{ Pa}$ の圧力下を指す。中でも、圧力調整が容易で、装置が簡便になる $9.331\times10^4\sim10.397\times10^4\text{ Pa}$ の範囲が好ましい。

【0024】大気圧近傍の圧力下では、ヘリウム、ケトン等の特定のガス以外は安定してプラズマ放電状態が保持されずに瞬時にアーケ放電状態に移行することが知られているが、パルス状の電界を印加することにより、アーケ放電に移行する前に放電を止め、再び放電を開始するというサイクルが実現されていると考えられる。

【0025】大気圧近傍の圧力下においては、本発明のパルス状の電界を印加する方法によって、初めて、ヘリウム等のプラズマ放電状態からアーケ放電状態に至る時

間が長い成分を含有しない雰囲気において、安定して放電プラズマを発生させることが可能となる。

【0026】なお、本発明の方法によれば、プラズマ発生空間中に存在する気体の種類を問わずグロー放電プラズマを発生させることが可能である。公知の低圧条件下におけるプラズマ処理はもちろん、特定のガス雰囲気下の大気圧プラズマ処理においても、外気から遮断された密閉容器内で処理を行うことが必須であったが、本発明のグロー放電プラズマ処理方法によれば、開放系、あるいは、気体の自由な流失を防ぐ程度の低気密系での処理が可能となる。

【0027】さらに、大気圧での処理により高密度のプラズマ状態を実現出来たため、連続処理等の半導体素子の製造プロセスを行う上で大きな意義を有する。上記高密度のプラズマ状態の実現には、本発明が有する2つの作用が関係する。

【0028】第1に、電界強度が0.5~250kV/cmで、立ち上がり時間が100μs以下という、急峻な立ち上がりを有するパルス電界を印加することにより、プラズマ発生空間中に存在する気体分子が、効率よく励起する作用である。立ち上がりが遅いパルス電界を印加することは、異なる大きさを有するエネルギーを段階的に投入することに相当し、まず低エネルギーで電離する分子、すなわち、第一イオン化ボテンシャルの小さい分子の励起が優先的に起こり、次に高いエネルギーが投入された際にはすでに電離している分子がより高い準位に励起し、プラズマ発生空間中に存在する分子を効率よく電離することは難しい。これに対して、立ち上がり時間が100μs以下であるパルス電界によれば、空間中に存在する分子に一斉にエネルギーを与えることになり、空間中の電離した状態にある分子の絶対数が多く、すなわちプラズマ密度が高いということになる。

【0029】第2に、ヘリウム以外のガス雰囲気のプラズマを安定して得られることにより、ヘリウムより電子を多くもつ分子、すなわちヘリウムより分子量の大きい分子を雰囲気ガスとして選択し、結果として電子密度の高い空間を実現する作用である。一般に電子を多く有する分子の方が電離はしやすい。前述のように、ヘリウムは電離しにくい成分であるが、一旦電離した後はアーケに至らず、グローブラズマ状態で存在する時間が長いため、大気圧プラズマにおける雰囲気ガスとして用いられてきた。しかし、放電状態がアーケに移行することを防止できるのであれば、電離しやすい、質量数の大きい分子を用いるほうが、空間中の電離した状態にある分子の絶対数を多くすることができ、プラズマ密度を高めることができる。従来技術では、ヘリウムが90%以上存在する雰囲気下以外でのグロー放電プラズマを発生することは不可能であり、唯一、アルゴンとアセトンとからなる雰囲気中でsin波により放電を行う技術が特開平4-74525号公報に開示されているが、本発明者らの

追試によれば、実用レベルで安定かつ高速の処理を行えるものではない。また、雰囲気中にアセトンを含有するため、親水化目的以外の処理は不利である。

【0030】上述のように、本発明は、ヘリウムより多数の電子を有する分子が過剰に存在する雰囲気、具体的には分子量10以上の化合物を10体積%以上含有する雰囲気下において、はじめて安定したグロー放電を可能にし、これによって表面処理に有利な、高密度プラズマ状態を実現するものである。

【0031】本発明で用いる処理ガスとしては、電界、好ましくはパルス電界を印加することによってプラズマを発生するガスであれば、特に限定されず、処理目的により種々のガスを使用できる。

【0032】薄膜の原料としての原料ガスとして、例えば、SiH₄、Si₂H₆、SiCl₄、SiH₂Cl₂、Si(CH₃)₄等のシラン含有ガスからアモルファスシリコン膜、ポリシリコン膜、また上記シラン含有ガスと無水アンモニア、窒素ガス等の空素含有ガスからSiN膜、上記シラン含有ガスと上記空素含有ガスとO₂、O₃等の酸素含有ガスからSiON膜がそれぞれ形成される。

【0033】また、SiH₄、Si₂H₆、テトラエトキシシラン等のシラン含有ガスと酸素ガスからSiO₂等の酸化膜が得られる。

【0034】また、Al(CH₃)₃、In(C₂H₅)₃、MoCl₆、WF₆、Cu(HFAc)₂、TiCl₄等又はSiH₄等のシランガスの混合ガスから、Al、In、Mo、W、Cu等の金属薄膜、TiSi₂、WSi₂等の金属シリサイド薄膜を形成することができる。

【0035】また、In(Oi-C₃H₇)₃、Zn(OC₂H₅)₂、In(CH₃)₃、Zn(C₂H₅)₂等よりIn₂O₃+Sn、SnO₂+Sb、ZnO+Al等の透明導電膜が形成される。

【0036】また、B₂H₆、BCl₃とNH₃ガス等からBN膜、SiF₄ガスと酸素ガス等からSiOF膜、HSi(OR)₃、CH₃Si(OR)₃、(CH₃)₂Si(OR)₂等からポリマー膜等が形成される。

【0037】また、Ta(OC₂H₅)₆、Y(OiC₃H₇)₃、Y(C₂H₅)₃、Hf(OiC₃H₇)₄、Zn(C₂H₅)₂等からTa₂O₅、Y₂O₃、HfO₂、ZnO₂等の酸化膜等が形成される。

【0038】また、CO₂、CH₄、C₂H₆OH等の炭素含有ガスから DLC 膜を形成することができる。

【0039】さらに、CF₄、C₂F₆、CF₃CFCF₂、C₄F₈等のフッ素含有化合物ガス、O₂、O₃、H₂O、CH₃OH、C₂H₅OH等の酸素含有化合物ガス、N₂、NH₃等の空素含有化合物ガス、SO₂、SO₃等のイオウ含有化合物ガス、アクリル酸、

メタクリルアミド、ポリエチレングリコールジメタクリル酸エステル等の重合性親水モノマーガス等をそれぞれの目的に応じて用いることができる。

【0040】また、ハロゲン系ガスを用いてエッティング処理、ダイシング処理を行ったり、酸素系ガスを用いてアッシング処理、レジスト処理や有機物汚染の除去を行ったり、アルゴン、窒素等の不活性ガスによるプラズマで表面クリーニングや表面改質を行うこともできる。

【0041】本発明では、上記原料ガスをそのまま処理ガスとして用いてもよいが、経済性及び安全性等の観点から、原料ガスを希釈ガスによって希釈し、これを処理ガスとして用いることもできる。希釈ガスとしては、ネオン、アルゴン、キセノン等の希ガス、窒素ガス等が挙げられる。これらは単独でも2種以上を混合して用いてもよい。従来、大気圧近傍の圧力下においては、ヘリウムの存在下の処理が行われてきたが、本発明の電界、好ましくはパルス状の電界を印加する方法によれば、上述のように、ヘリウムに比較して安価なアルゴン、窒素ガス中において安定した処理が可能である。

【0042】従来、大気圧近傍の圧力下においては、ヘリウムが大過剰に存在する雰囲気下で処理が行われてきたが、本発明の方法によれば、ヘリウムに比較して安価なアルゴン、窒素等の気体中における安定した処理が可能であり、さらに、これらの分子量の大きい、電子をより多く有するガスの存在下で処理を行うことにより、高密度プラズマ状態を実現し、処理速度を上げることが出来るため、工業上大きな優位性を有する。

【0043】原料ガスと希釈ガスとの混合比は、使用する希釈ガスの種類により適宜決定される。原料ガスの濃度が、処理ガス中の0.01~10体積%であることが好ましく、より好ましくは0.1~10体積%である。

【0044】上記電極としては、銅、アルミニウム等の金属単体、ステンレス、真鍮等の合金、金屬間化合物等からなるものが挙げられる。電極の形状としては、特に限定されないが、電界集中によるアーク放電の発生を避けるために、対向電極間の距離が一定となる構造であることが好ましい。この条件を満たす電極構造としては、例えば、平行平板型、円筒型、円筒対向平板型、球対向平板型、双曲対向平板型、同軸円筒型構造等及びこれらの2種類以上の組み合わせが挙げられる。

【0045】また、略一定構造以外では、円筒対向円筒型で円筒曲率の大きなものもアーク放電の原因となる電界集中の度合いが小さいので対向電極として用いることができる。曲率は少なくとも半径20mm以上が好ましい。固体誘電体の誘電率にもよるが、それ以下の曲率では、電界集中によるアーク放電が集中しやすい。それぞれの曲率がこれ以上であれば、対向する電極の曲率が異なっても良い。曲率は大きいほど近似的に平板に近づくため、より安定した放電が得られるので、より好ましくは半径40mm以上である。

【0046】さらに、プラズマを発生させる電極は、一対のうち少なくとも一方の対向面に固体誘電体が配置されていれば良く、一対の電極は、短絡に至らない適切な距離をあけた状態で対向してもよく、直交してもよい。

【0047】上記固体誘電体は、電極の対向面の一方又は双方に設置する。この際、固体誘電体と接地される側の電極が密着し、かつ、接する電極の対向面を完全に覆うようにする。固体誘電体によって覆われずに電極同士が直接対向する部位があると、そこからアーク放電が生じやすい。

【0048】上記固体誘電体の形状は、シート状でもフィルム状でもよく、厚みが0.01~4mmであることが好ましい。厚すぎると放電プラズマを発生するのに高電圧を要することがあり、薄すぎると電圧印加時に絶縁破壊が起こり、アーク放電が発生することがある。また、固体誘電体の形状として、容器型のものも用いることができる。

【0049】固体誘電体の材質としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチック、ガラス、二酸化珪素、酸化アルミニウム、二酸化ジルコニウム、二酸化チタン等の金属酸化物、チタン酸バリウム等の複酸化物等が挙げられる。

【0050】特に、25℃環境下における比誘電率が10以上のものである固体誘電体を用いれば、低電圧で高密度の放電プラズマを発生させることができ、処理効率が向上する。比誘電率の上限は特に限定されるものではないが、現実の材料では18, 500程度のものが入手可能であり、本発明に使用出来る。特に好ましくは比誘電率が10~100の固体誘電体である。上記比誘電率が10以上である固体誘電体の具体例としては、二酸化ジルコニウム、二酸化チタン等の金属酸化物、チタン酸バリウム等の複酸化物を挙げることが出来る。

【0051】上記電極間の距離は、固体誘電体の厚さ、印加電圧の大きさ、プラズマを利用する目的等を考慮して適宜決定されるが、1~50mmであることが好ましい。1mm未満では、電極間の間隔を置いて設置するのに充分でないことがあり、一方、50mmを超えると、均一な放電プラズマを発生させにくい。

【0052】なお、上記固体誘電体を設けられた対向する電極は、一对のみでなく、複数の電極を対向して配置することにより複数の放電空間を設けることができる。複数の放電空間を設けることにより、大容量の処理ガスのプラズマを発生させることができ、高速処理を行うことができる。

【0053】均一な放電を行うために、上記固体誘電体の表面、又は、電極が固体誘電体に被覆されずに放電空間側にある場合は、当該電極の表面は、表面粗度が10μm以下であることが好ましい。このために固体誘電体や電極の表面は、研磨処理することが好ましい。

【0054】本発明のパルス電界について説明する。図

1にパルス電圧波形の例を示す。波形(a)、(b)はインパルス型、波形(c)はパルス型、波形(d)は変調型の波形である。図1には電圧印加が正負の繰り返しであるものを挙げたが、正又は負のいずれかの極性側に電圧を印加するタイプのパルスを用いてもよい。また、直流が重畠されたパルス電界を印加してもよい。本発明におけるパルス電界の波形は、ここで挙げた波形に限定されず、さらに、パルス波形、立ち上がり時間、周波数の異なるパルスを用いて変調を行ってもよい。上記のような変調は高速連続表面処理を行うのに適している。

【0055】上記パルス電界の立ち上がり及び／又は立ち下がり時間は、 $10\mu s$ 以下が好ましい。 $10\mu s$ を超えると放電状態がアーケ移行しやすく不安定なものとなり、パルス電界による高密度プラズマ状態を保持しにくくなる。また、立ち上がり時間及び立ち下がり時間が短いほどプラズマ発生の際のガスの電離が効率よく行われるが、 10 n s 未満の立ち上がり時間のパルス電界を実現することは、実際には困難である。より好ましくは $10\text{ n s} \sim 5\mu s$ である。なお、ここでいう立ち上がり時間とは、電圧変化が連続して正である時間、立ち下がり時間とは、電圧変化が連続して負である時間を指すものとする。

【0056】また、パルス電界の立ち下がり時間も急峻であることが好ましく、立ち上がり時間と同様の $10\mu s$ 以下のタイムスケールであることが好ましい。パルス電界発生技術によっても異なるが、立ち上がり時間と立ち下がり時間とが同じ時間に設定できるものが好ましい。

【0057】上記パルス電界の電界強度は、 $10 \sim 100\text{ kV/cm}$ となるようにするのが好ましい。電界強度が 10 kV/cm 未満であると処理に時間がかかりすぎ、 1000 kV/cm を超えるとアーケ放電が発生しやすくなる。

【0058】上記パルス電界の周波数は、 $0.5 \sim 100\text{ kHz}$ であることが好ましい。 0.5 kHz 未満であるとプラズマ密度が低いため処理に時間がかかりすぎ、 100 kHz を超えるとアーケ放電が発生しやすくなる。より好ましくは、 $1 \sim 100\text{ kHz}$ であり、このような高周波数のパルス電界を印加することにより、処理速度を大きく向上させることができる。

【0059】また、上記パルス電界におけるひとつのパルス継続時間は、 $0.5 \sim 200\mu s$ であることが好ましい。 $0.5\mu s$ 未満であると放電が不安定なものとなり、 $200\mu s$ を超えるとアーケ放電に移行しやすくなる。より好ましくは、 $3 \sim 200\mu s$ である。ここで、ひとつのパルス継続時間とは、図1中に例を示してあるが、ON、OFFの繰り返しからなるパルス電界における、ひとつのパルスの連続するON時間を言う。

【0060】本発明において、プラズマを被処理基材に接触させる手段は、対向する電極間で発生させたプラズ

マを放電空間の外に配置された被処理基材に向かって導くようにして接触させる方法である。

【0061】本発明の方法は、基材が直接高密度プラズマ空間にさらされることが少なく、基材への電気的熱的負担が軽減された方法である。特に、低融点のプラスチックフィルムで電気回路が集積されたシリコンウェーハなどに処理することが可能な優れた方法である。

【0062】具体的方法としては、固体誘電体が延長されてプラズマ誘導ノズルを形成しており、放電空間の外に配置された被処理基材に向けて吹き付ける方法等が挙げられ、平行平板型電極と長尺型ノズル、同軸円筒型電極と円筒型ノズルの組み合わせを用いることができる。平行平板型電極と長尺型ノズルの組み合わせが大面積処理を行うことができ好ましい。なお、ノズルの材質は、必ずしも上記の固体誘電体である必要がなく、上記電極と絶縁がとれていれば金属等でもかまわない。

【0063】また、低圧プラズマでは放電が広がりやすいため、プラズマを被処理基材の目的とするところに向かわせるために、対向する電極で発生させたプラズマのプラズマ吹き出し口から被処理基材に向けて略垂直にガイドを設けることが好ましい。このガイドにより、プラズマの拡散を防止することができる。

【0064】大面積の基材を処理することを考慮すると、上記ノズル先端のガス吹き出し口が、 50 mm 以上であることが好ましい。また、発生したプラズマを効率よく使うために放電空間とガス吹き出し口の間は近い方がよく、このため、電極もガス吹き出し口の形状に沿った、 50 mm 以上のものが好ましい。具体的には、長辺を有する(a)平行平板電極や、(b)ロール電極とロール電極の組み合わせ、(c)ロール電極と板状電極の組み合わせ、(d)ロール電極と曲面電極の組み合わせが好ましい。図2に上記電極の断面図(長辺方向と垂直な面)を示す。このような電極を用いて、大面積の処理を高速で行うためには、長辺方向が基材よりも大きいサイズの電極を用い、長辺と垂直方向に基材または電極を動かすことによって行う。本発明ではパルス電界を用いているので、上記のような 50 mm を超える電極サイズでも安定した放電を継続することが可能であり、基材全面に渡って均一な処理を行うことが可能である。また、均一な処理を行うためには、電極を通る際のガスが長辺方向に渡って均一になるようになされていることが好ましい。

【0065】本発明の方法をマルチチャンバー化することもできる。すなわち、搬送方向に対して、異なるガスや処理条件のプラズマ装置を並べ、各装置で成膜やエッティングや洗浄処理を行うことにより、これらの工程を一括して連続で行うことが可能である。このマルチチャンバー装置中では、本発明のプラズマ処理方法と他の方法を組み合わせてもよい。また、複数組の電極からなる多段式の装置を用いて処理スピードを上げたり、それぞれ

の段に異なるガスを導入して積層膜を形成したりすることもできる。さらに、本発明の接触処理は、プラズマを発生させる対向電極を複数用いることにより被処理基材の片面を多段処理するだけに限らず、両面から行うこととも可能である。一般に、常圧プラズマでは放電条件が狭いため、プラズマの影響を及ぼす範囲が限定されるため、裏面への処理の回りを容易にさけることができ、かつ、異なるプラズマを発するリモートソースにより表裏異なったプラズマ処理を同時に行うことが可能である。特に、対向電極間に流す処理ガスを変更することにより表裏両面を異なったガスに基づくプラズマで同時に処理することもできる。

【0066】なお、本発明の方法と、対向する電極間で発生するプラズマの放電空間内に基材を配置して基材にプラズマを接触させる方法とを組み合わせて用いてよい。

【0067】本発明のプラズマ処理は、従来の高温処理に比較して、低温、特に120℃以下の温度で処理できるところに特徴があり、このような低温下に処理することにより、特に熱的損傷等に敏感な基材に対しても適用可能となる。また、電極や基材を搬送する搬送手段等に冷却機構等を付与して温度をコントロールすることもできる。また、処理によっては、加熱機構を用いて高温で処理を行うこともできる。本発明の方法は、高温でも安定した処理を行うことができる。

【0068】また、本発明のプラズマ処理においては、基材表面の酸化防止や処理後の基材表面が大気中の湿潤空気やその他の不純物に接触することを防ぐ意味で、プラズマと基材との接触部近傍を不活性ガス雰囲気で処理を行うことができる。

【0069】プラズマと基材との接触部近傍を不活性ガス雰囲気に保つ機構としては、不活性ガスによるガスカーテン機構、不活性ガスで満たされた容器内で処理を行う機構等が挙げられる。

【0070】上記不活性ガスによるガスカーテン機構としては、プラズマと基材との接触部近傍の周囲にガス排気機構を有し、その周囲に不活性ガスによるガスカーテン機構を有することにより、プラズマと基材との接触部近傍を不活性ガス雰囲気に保つようにすることができる。

【0071】さらに、本発明の装置においては、電極に電圧印加開始から放電状態が安定するまで予備放電を行った後、ガス吹き出しロノズルを基材表面に移動させるノズル体待機機構を有するプラズマ発生機構を用いることにより不良品の発生を抑えることができる。

【0072】さらにまた、基材を搬送する手段としては、基材がフィルム状のものであれば、繰り出しロールと巻き取りロールからなる搬送系を用い、枚葉のものであれば、搬送コンベア、搬送ロボット等の搬送系を用いることができる。

【0073】本発明における具体的な装置の例を図で以下に説明する。図3は、平行平板型長尺ノズルによりプラズマガスを被処理基材に吹き付ける装置と、ガス吹き出しロノズルの周囲に設けられたガス吸引口を設けた装置と、被処理体の搬送機構を備えた装置の一例を示す図である。1は電極、2及び3は電極、4は固体誘電体、5はガス吹き出し口、7は処理ガス導入口、42は搬送ベルト、9は放電空間、10は排気ガス筒、14は被処理基材をそれぞれ表す。例えば、処理ガスは、矢印の方向にガス導入口7から放電空間9に導入され、電極2と電極3との間にパルス電界を印加することによって、プラズマとしてガス吹き出し口5から吹き出される。一方、被処理基材14は、ベルト42によりガス吹き出し口近傍に運ばれ、処理がされる。処理済みのガスは、排気ガス筒10より除去され、被処理基材に再付着して汚染するがない。搬送ベルト42は、送りスピードを任意に調整できるものを用いることにより処理の程度を変更でき、さらに冷却又は加熱機構を付加することもできる。また、ノズル体全体は、必要に応じて、電極間に電圧印加後、予備放電を行い、プラズマが安定するまで被処理体の外側で待機させるノズル待機機構を具備せることもできるし、X-Y-Z移動機構を具備させて被処理基材上を掃引させることもできる。

【0074】上記排気ガス機構は、図3のように吹き出し口の近傍にガス吹き出し方向と揃えて設置する以外に、基材の周囲にガス吹き出し方向と垂直に排気するように設置したり、基材の処理面の逆側から排気するように設置したりすることもできる。

【0075】図4は、ガス吹き出し口を供えた円筒状固体誘電体を用いてプラズマガスを基材に吹き付ける装置と、ガス吹き出しロノズルの周囲に設けられたドーナツ状のガス吸引口を設けた装置と、基材の搬送機構を備えた装置の一例を示す図である。1は電源、2は外側電極、3は内側電極、4は固体誘電体、5はガス吹き出し口、7は処理ガス導入口、10は排気ガス筒、14は被処理基材、41～43は搬送ベルトをそれぞれ表す。例えば、処理ガスは、白抜き矢印の方向にガス導入口7から筒状の固体誘電体容器内に導入され、筒状固体誘電体容器の外側に配設された電極2と筒状固体誘電体容器内部に配置された内側電極3との間にパルス電界を印加することによって、プラズマとしてガス吹き出し口5から吹き出される。一方、被処理基材14は、最初は搬入ベルト41により運ばれ、次に処理ベルト42によりガス吹き出し口に運ばれ、処理され、次いで搬出ベルト43で運び出されるという搬送工程からなっている。処理済みのガスは、排気ガス筒10より、除去され基材に再付着して汚染するがない。搬送ベルトは、送りスピードを任意に調整できるものを用いることにより処理の程度を変更でき、さらに冷却又は加熱機構を付加することもできる。また、筒状固体誘電体からなるノズル体は、

必要に応じて、電極間に電圧印加後、予備放電を行い、プラズマが安定するまで基材の外側で待機させるノズル待機機構を具備せることもできるし、X-Y-Z移動機構を具備させて基材上を掃引させることもできる。

【0076】図5は、複数のプレート状電極により複数の放電空間を有するノズル体からなる装置により被処理基材を処理する方法の一例を説明する図である。1は電源、2、3は電極、5はガス吹き出し口、7は処理ガス導入口、14は被処理基材、41～43は搬送ベルトをそれぞれ表す。ただし、図示されていないが電極は、固体誘電体で被覆されている。例えば、処理ガスは、白抜き矢印の方向にガス導入口7から複数の放電空間を有するノズル体内に導入され、電極2と電極3との間にパルス電界を印加することによって、プラズマとしてガス吹き出し口5から吹き出される。一方、被処理基材14は、最初は搬入ベルト41により運ばれ、次に処理ベルト42によりガス吹き出し口に運ばれ、処理され、次いで搬出ベルト43で運び出されるという搬送工程からなっている。この装置においては、放電空間を多くすることができますので、大面積被処理基材の処理に好ましい。

【0077】図6は、ロール電極を用いたノズル体を説明する斜視図である。ただし、ノズル体の内部を説明するために外側ケーシングの一部を点線で表してある。図7は図6の縦方向の断面図である。図6及び図7において、1は電源、2は接地ロール電極、3は印加ロール電極、4は固体誘電体、5はプラズマ吹き出し口、7は処理ガス導入口、30はケーシング、31は斜板、32は多孔板、33は処理ガス流通孔をそれぞれ表す。

【0078】処理ガスは、白抜きの矢印方向にガス導入口7から導入され、斜板31、多孔板32により長さ方向に流速が均一にされ、ロール電極間に印加されたパルス電界によりプラズマとしてプラズマガス吹き出し口5から吹き出され、近傍に配置される被処理基材に吹き付けられる。この装置においては、ノズル体は、X-Y-Z移動機構を具備させて基材を掃引することもでき、大面積基材を短時間に処理することができる。

【0079】さらに、本発明のノズル体は、電極に電圧印加開始から放電状態が安定するまで予備放電を行った後、ガス吹き出し口ノズルを基材表面に移動させることにより不良品の発生を抑えることができる。その装置の概略を図8に示す。

【0080】図8は、ノズル体待機機構を有するプラズマ発生機構を用いる一例を説明する図である。処理ガスをノズル体6に導入し、プラズマを基材14上に吹き付ける装置であるが、ノズル体6は、放電状態が安定するまでの予備放電時にはAの位置で待機し、放電状態が安定した後に基材14表面の空化膜を形成すべき箇所Bに移動させて空化膜の被着を開始する。また、この装置においては、支持台15を取り巻くリング状フード10を設けることにより、処理ガスの排気を行うことができ、

さらに、搬送口ポット20を併設することにより、カセット21から基材14の出し入れを行い、効率的に基材の処理を行うことができる。上記ノズル体待機機構は、ノズル体を掃引するためのX-Y-Z移動装置と併用することができる。また、不活性ガスで満たされた容器に収納することができる。

【0081】また、図9にシート状基材を処理する装置の一例を示す。ガス導入口7とガス吹き出し口5を備えた容器30内で、対向電極2及び3の少なくとも一方の

10 対向面に固体誘電体を設置し、一方の電極と該固体誘電体又は該固体誘電体同士の間で励起された原料ガスが矢印方向に連続的にガス吹き出し口5からロールで移動しているシート状又はフィルム状基材14の表面に吹き付けられ基材上に薄膜16を形成する。

【0082】さらに、図10に一対の平行平板電極と一対の円筒型電極を組み合わせた装置の一例を示す。ガス導入口7とガス吹き出し口5を備えた容器30内には、電極2及び3からなる一対の平行平板電極と電極2'及び3'からなる一対の円筒電極を有し、さらにガス吹き出し口5の先には被処理基材14に向けて略垂直にガイド6'を設けられている。原料ガスは、両電極間で励起されプラズマを発生するが、円筒型電極を回転することにより、より均一なプラズマとすることが可能である。さらにガイド6により基材14の表面にプラズマを集中することができる。

【0083】本発明のパルス電界を用いた大気圧放電では、全くガス種に依存せず、電極間において直接大気圧下で放電を生じせしめることが可能であり、より単純化された電極構造、放電手順による大気圧プラズマ装置、及び処理手法でかつ高速処理を実現することができる。また、パルス周波数、電圧、電極間隔等のパラメータにより処理に関するパラメータも調整できる。

【0084】本発明の処理方法は、絶縁膜、パッシベーション膜、光学膜等に用いる酸化膜、発光に用いるEL膜、絶縁膜、パッシベーション膜に用いる窒化膜、配線、燃料電池の触媒に用いる金属膜、パッシベーション、平滑性の付与、耐食コーティングに用いるDLC、ガラス基材、プラスチック基材上電極として用いる透明導電膜、高周波絶縁膜として用いるlow-k膜、高密度メモリー、圧電（エビソ）素子に用いるhigh-k膜、TFT（ガラス基材上のLSI）に用いるpoly-Si膜、太陽電池に用いるa-Si:H膜等のCVD膜形成に用いることができる。

【0085】また、半導体工程、電子部品の製造工程における、フォトレジスト、ディスカム等のアッショング処理、等方性又は異方性のエッチング処理、酸化膜除去、有機汚染物除去等の洗浄処理、酸化工程、ドーピング工程、アフターコーティング工程等に有効に用いることができる。

50 【0086】

【実施例】本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0087】実施例1

表面に0.5mm厚のアルミナをコーティングした200×50×8mmのSUS製平行平板型電極を用い、電極間隔を2mmとした図3の装置を用い、被処理基材として回路基板を用い、処理ガスとして酸素25体積%とアルゴンガス75体積%の混合ガスを10L/minで導入し、次の条件で回路基板の表面洗浄処理を行った。

【0088】放電条件：波形(a)、立ち上がり／立ち下がり時間5μs、V_{p-p} 12kV、周波数10kHz、処理時間30sec

【0089】発生したプラズマは、ストリーマのない、均一な放電状態であり、処理中の電極温度は60℃、基板温度は40℃であり、それぞれ最高値であった。処理後の回路基板の動作テストを行ったところ、正常に動作していた。ESCAによって処理前後の回路基板の表面の炭素の存在量を調べたところ、処理前が62atom%に対して、処理後は5atom%であり、優れた洗浄能力が確認された。

【0090】実施例2

処理ガスを乾燥空気20L/minとし、V_{p-p} 20kVしたこと以外は実施例1と同様にして、回路基板の表面洗浄処理を行った。ストリーマのない、均一な放電状態が得られ、処理中の電極温度は60℃、基板温度は40℃であり、それぞれ最高値であった。処理後の回路基板の動作テストを行ったところ、正常に動作していた。ESCAによって処理前後の回路基板の表面の炭素の存在量を調べたところ、処理前が62atom%に対して、処理後は4atom%であり、優れた洗浄能力が確認された。

【0091】比較例1

電極間に13.56MHz、250Wの高周波電圧を印加した以外は実施例1と同様にして、回路基板の表面洗浄処理を行った。ストリーマ放電が観察され、電極温度が上昇して200℃以上になり、そのまま処理を続けると危険なので、電圧印加から5secで処理を終了させた。処理後の回路基板の動作テストを行ったところ、動作していなかった。熱的損傷を受けてショートしたものと考えられる。

【0092】比較例2

電極間に13.56MHz、250Wの高周波電圧を印加し、処理ガスとしてヘリウム45体積%、アルゴン45体積%、酸素10体積%の混合ガスを用いた以外は実施例1と同様にして、回路基板の表面洗浄処理を行った。ただし、電極温度は、冷却装置を用いて200℃以下に保つようにした。ストリーマ放電が観察され、そのまま処理を続けると危険なので、電圧印加から10sec

cで処理を終了させた。そこで、処理ガスをヘリウム90体積%、酸素10体積%の混合ガスに変更して30sec処理を行った。基板温度は150℃となった。処理後の回路基板の動作テストを行ったところ、動作していなかった。熱的損傷を受けてショートしたものと考えられる。なお、ESCAによって処理前後の回路基板の表面の炭素の存在量を調べたところ、処理前が62atom%に対して、処理後は46atom%であった。

【0093】実施例3

10 図10の装置において、表面に0.5mm厚のアルミナをコーティングした200×50×8mmのSUS製平行平板型電極（電極間隔を2mm）と表面に0.5mm厚のアルミナをコーティングした径25mmのSUS製ロール型電極（電極間隔を2mm）を有し、ロール部直下に向かって長さ3mmのガスガイドを取り付け、サイドをふさぎ先端のみを開放する機構の装置とした。被処理基材としてガラス基板をノズルから1mm離して配した。処理ガスとしてCF₄ 100%を流量1SLMで流し、放電出力500W、周波数10kHzを電極に印加し、5分間基材をエッティング処理した。エッティング後、基材表面を探針式の表面形状測定装置でエッティング深さを測定したところ0.5μの深さに異方性をもってエッティングされていた。また、放電部にはオレンジ色の特徴的な発光色がみられた。

【0094】

【発明の効果】本発明の常圧プラズマ処理方法は、高速処理及び大面積処理に対応可能でかつ、被処理基材に熱的、電気的ダメージを与えない簡便な装置構成による処理方法であるので、半導体製造工程で用いられる種々の方法を始めとして、あらゆるプラズマ処理方法において、インライン化及び高速化を実現するのに有効に用いることができる。これにより、処理時間の短縮化、コスト低下が可能になり、従来では不可能あるいは困難であった様々な用途への展開が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のパルス電界の例を示す電圧波形の図である。
 【図2】本発明の電極の形状の組み合わせを説明する図である。
 【図3】本発明の放電プラズマ処理装置の例を示す図である。
 【図4】本発明の放電プラズマ処理装置の例を示す図である。
 【図5】本発明の放電プラズマ処理装置の例を示す図である。
 【図6】本発明のノズル体の一例を示す図である。
 【図7】図6の縦方向の断面図である。
 【図8】本発明の放電プラズマ処理装置の例を示す図である。
 【図9】本発明の放電プラズマ処理装置の例を示す図である。

ある。

【図10】本発明の放電プラズマ処理装置の例を示す図である。

【符号の説明】

- 1 電源（高電圧パルス電源）
- 2、2'、3、3' 電極
- 4 固体誘電体
- 5 ガス吹き出しこ
- 6 ノズル体
- 6' ガード
- 7 ガス導入口
- 9 放電空間

10 ガス排気筒

14 被処理基材

15 支持台

16 薄膜

20 搬送口ボット

21 カセット

22 アーム

30 ケーシング

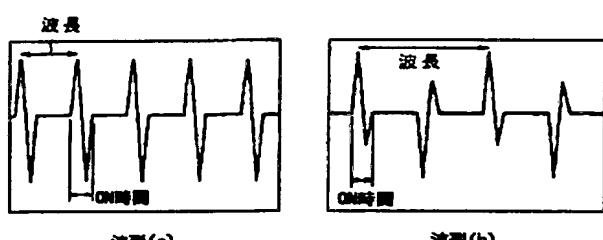
31 斜板

10 32 多孔板

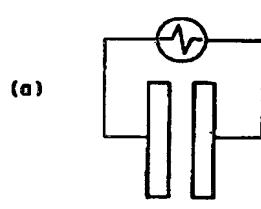
33 処理ガス流通孔

41、42、43 搬送ベルト

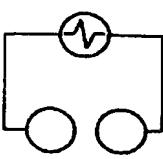
【図1】



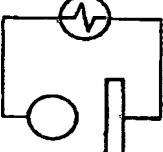
【図2】



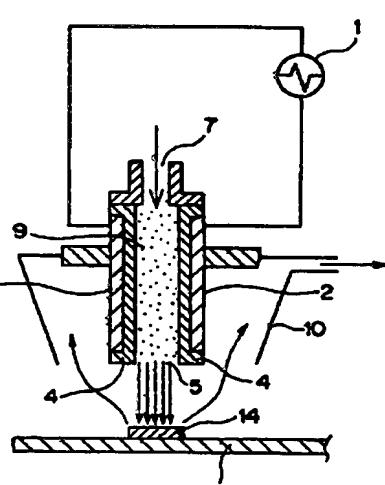
(b)



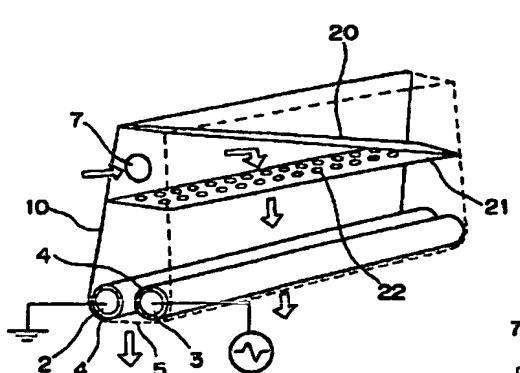
(c)



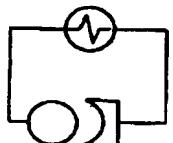
【図3】



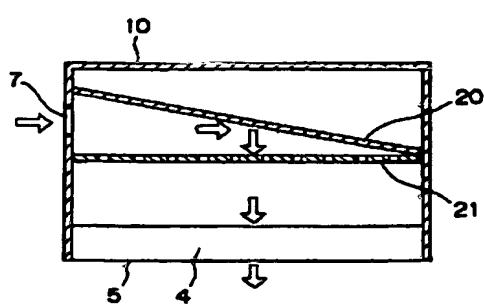
【図6】



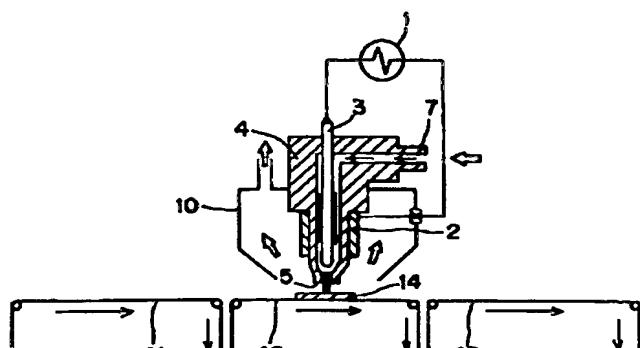
(d)



【図7】

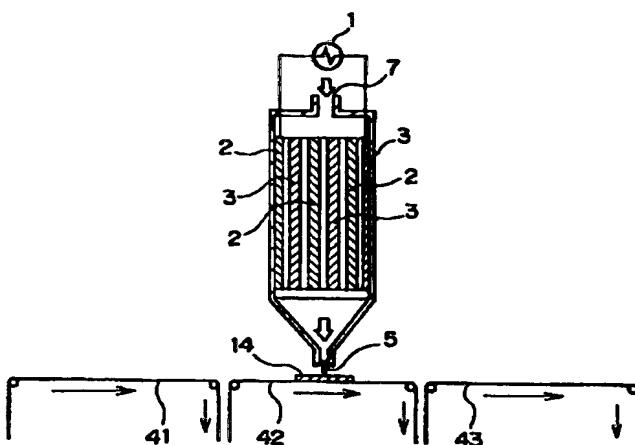


【図4】

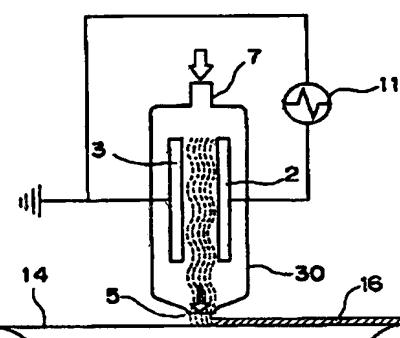


【図8】

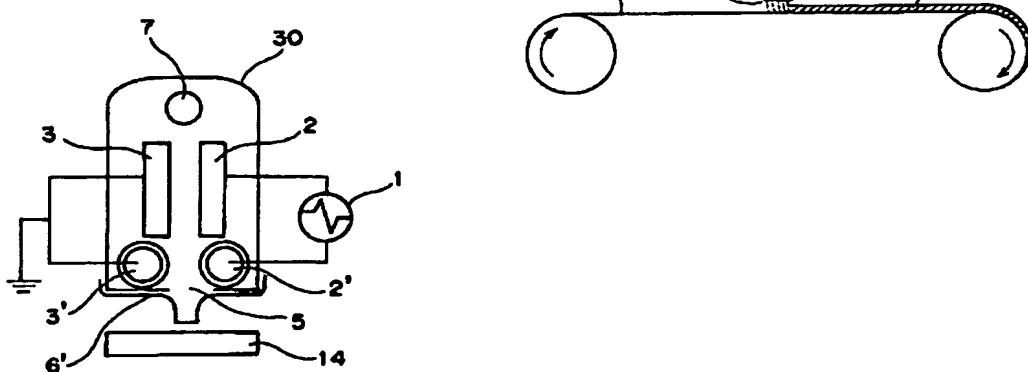
【図5】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷
H 05 H 1/46

識別記号

F I
H 01 L 21/302テマコード(参考)
N(72)発明者 湯浅 基和
大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学
工業株式会社内

Fターム(参考) 4G075 AA24 AA30 BC04 BC06 BC07
BC10 CA47 CA62 CA63 DA18
EB41 EB42 EB43 EC01 EC21
EE01 EE02 EE12 FB01 FB02
FB06 FB12 FC15
5F004 AA14 BA04 BB11 BB29 BD01
BD04 DA23 DA26
5F045 AA08 AB03 AB04 AB33 AB34
AE29 DP22 EH08 EH13